

**RESIN COMPOSITION AND OPTICAL MATERIAL COMPOSED OF THE SAME**

Patent Number: JP5247324  
Publication date: 1993-09-24  
Inventor(s): TAKAHASHI SHINICHI; others: 04  
Applicant(s): NIPPON ZEON CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP5247324  
Application Number: JP19920080330 19920303  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L65/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP3189364B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain the subject composition, excellent in adhesion to various coatings or films and good in appearance such as transparency by dispersing a blending component incompatible with a thermoplastic saturates norbornene- based resin as a minute microdomain in the thermoplastic saturated norbornene- based resin.

**CONSTITUTION:** The objective resin composition is composed of (A) a thermoplastic saturated norbornene-based resin and (B) a blending component incompatible with the component (A) (preferably a styrene-butadiene block copolymer, a styrene-isoprene-block copolymer, etc.). In this composition, the component (B) is dispersed to form a microdomain. This composition is prepared by a method for kneading the blend in a molten state with a mixer, a twin-screw kneader, etc., in the case of using, e.g. a rubber-like polymer as the component (B). Furthermore, the blending ratio of the components (A) to (B) is 0.005-0.4 pt.wt. component (B) based on 100 pts.wt. component (A) in the case of using the rubber-like polymer as the component (B).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247324

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 L 65/00

識別記号 庁内整理番号  
L N Y 8215-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-80330

(22)出願日 平成4年(1992)3月3日

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 高橋 信一

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日  
本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 保坂 享

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日  
本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 南 幸治

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日  
本ゼオン株式会社研究開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂組成物及びそれからなる光学材料

(57)【要約】

【構成】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂100重量部中に、それと非相溶の配合剤、好ましくは有機高分子化合物、より好ましくはゴム質重合体を0.001~0.8重量部、好ましくは0.002~0.6重量部、より好ましくは0.003~0.4重量部添加し、0.03μm以下、好ましくは0.02μmのマイクロメインを形成させてなる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物。

【効果】 本発明の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物は、ガラス転移温度や透明性の低下が少なく、接着剤層、各種の塗料や膜との接着性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂及びそれと非相溶である配合剤からなり、配合剤がマイクロドメインを形成して分散していることを特徴とする熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項2】 配合剤が有機高分子化合物である請求項1記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項3】 有機高分子化合物がゴム質重合体である請求項2記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項4】 配合剤と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の屈折率の差が0.02以下である請求項1、2、または3記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3、または4記載の樹脂組成物からなる光学材料。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂から成る樹脂組成物及びそれからなる光学材料に関し、さらに詳しくは、接着性に優れた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物及びそれからなる光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から光学材料に用いられる樹脂としてポリメチルメタクリレート（PMMA）やポリカーボネート（PC）が知られている。しかし、PMMAは透明性に優れているが、耐熱性、耐湿性などの点で問題があり、また、PCは耐熱性、耐湿性はPMMAよりも優れているが、複屈折が大きいなどの問題があり、透明性、耐熱性、耐湿性、低複屈折性などの全てに優れた熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂が光学材料として注目される。

【0003】しかし、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂には接着剤、着色するための塗料、保護コート用または微細構造形成用の紫外線硬化型塗料、各種の無機膜、有機膜との接着性が低いという問題があった。接着性を改良する方法として、接着性を改良することを目的として、各種のプライマー処理や薬品、活性エネルギー線処理が検討されているが、成形品の製造工程、加工工程にこれらの処理を加えることは生産効率の点で好ましくない。

【0004】そこで、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を変性したり、配合剤を加えたりして、接着性を改良することが検討されている。

【0005】例えば、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂にゴム質重合体を1～40重量%グラフト重合することが知られている（特開平3-54220号）が、このような方法は生産効率の点で好ましくない。また、得られた樹脂も必ずしも透明ではなかった。

【0006】また、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂に

ゴム質重合体を1～50重量%添加した組成物が金属との接着性がよくなること、この組成物を透明にするためには樹脂との屈折率の差が小さいゴム質重合体を用いればよいことが知られていた（特開平3-112646号）。しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂にゴム質重合体を多量に添加するとガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が低下するという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、鋭意研究の結果、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂に配合剤を微小なマイクロドメインとして分散させることにより、各種の塗料や膜との接着性が改良でき、透明性などの外観も良好であることを見出し、本発明を完成するに到った。

【0008】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂及びそれと非相溶である配合剤からなり、配合剤がマイクロドメインを形成して分散していることを特徴とする熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物及びそれからなる光学材料が提供される。

【0009】（熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂）本発明の熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、特開平3-14882号や特開平3-122137号などで公知の樹脂であり、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合体、その水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、ノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体などが挙げられる。

【0010】ノルボルネン系単量体も、上記公報や特開平2-227424号、特開平2-276842号などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等；ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1，4：5，8-ジメタノ-1，2，3，4，4a，5，8，8a-2，3-シクロペンタジエノナフタレン、6-メチル-1，4：5，8-ジメタノ-1，4，4a，5，6，7，8，8a-オクタヒドロナフタレン、1，4：5，10：6，9-トリメタノ-1，2，3，4，4a，5，5a，6，9，

9a, 10, 10a-ドデカヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノアントラセン等;シクロペンタジエンの多量体である多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン等;シクロペンタジエンとテトラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロ-2, 3-シクロペンタジエノナフタレン等;等が挙げられる。

【0011】ノルボルネン系単量体の重合は公知の方法でよく、必要に応じて、水素添加することにより、熱可塑性ノルボルネン系樹脂水素添加物とすることができる。

【0012】なお、本発明においてはノルボルネン系単量体を公知の方法で開環重合させる場合には、本発明の効果を実質的に妨げない範囲において開環重合可能な他のシクロオレフィン類を併用することができる。このようなシクロオレフィンの具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロオクテン、5, 6-ジヒドロジシクロペンタジエンなどのごくとき反応性の二重結合を1個以上有する化合物が例示される。

【0013】本発明で使用する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の数平均分子量は、トルエン溶媒によるGPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ)法で測定して、10,000~200,000、好ましくは20,000~150,000、より好ましくは25,000~120,000である。数平均分子量が小さすぎると機械的強度が劣り、大きすぎると成形性が悪くなる。

【0014】また、ノルボルネン系単量体の開環重合体を水素添加する場合、水素添加率は耐熱劣化性、耐光劣化性などの観点から、90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは、99%以上とする。

【0015】(配合剤)本発明の配合剤とは熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂と非相溶性のものであって、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂中にミクロドメインを形成して分散できるものであれば、特に限定されないが、有機高分子化合物が好ましく、特にガラス転移温度が40℃以下のゴム質重合体が好ましい。なお、ブロック重合したゴム質重合体などでガラス転移温度が2点以上ある場合があるが、その場合は、最も低いガラス転移温度が40℃以下であれば本発明のガラス転移温度が40℃以下のゴム質重合体として用いることができる。

【0016】本発明のゴム質重合体の例としては、乳化重合または溶液重合したスチレン・ブタジエン・ゴム、ハイスチレンゴムなどのランダムまたはブロック・スチレン・ブタジエン系共重合体、これらの水素添加物;イソブレン・ゴム、その水素添加物;クロロブレンゴム、

その水素添加物;エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などの飽和ポリオレフィンゴム;エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン・ジエン共重合体、ジエン共重合体、イソブチレン・イソブレン共重合体、イソブチレン・ジエン共重合体などのジエン系重合体、これらのハロゲン化物、ジエン系重合体またはそのハロゲン化物の水素添加物;アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、その水素添加物;フッ化ビニリデン・三フッ化エチレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体、プロピレン・四フッ化エチレン共重合体などのフッ素ゴム;ウレタンゴム、シリコーンゴム、ポリエーテル系ゴム、アクリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレンゴム、エビクロルヒドリンゴム、プロピレンオキサイドゴム、エチレンアクリルゴムなどの特殊ゴム;ノルボルネン系単量体とエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンの共重合体、ノルボルネン系単量体とエチレンと $\alpha$ -オレフィンの三元共重合体、ノルボルネン系単量体の開環重合体、ノルボルネン系単量体の開環重合体水素添加物などのノルボルネン系ゴム質重合体の内樹脂組成物の主成分の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂と非相溶のもの;スチレン・ブタジエン・スチレン・ゴム、スチレン・イソブレン・スチレン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンのランダム共重合体、これらの水素添加物;スチレン・ブタジエン・スチレン・ゴム、スチレン・イソブレン・スチレン・ゴム、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ゴムなどの芳香族ビニル系モノマー・共役ジエンの直鎖状または放射状ブロック共重合体、それらの水素添加物などのスチレン系熱可塑性エラストマーをはじめ、ウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、1, 2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0017】これらの中でも、芳香族ビニル系モノマーと共役ジエン系モノマーの共重合体、その水素添加物、及び本発明の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂と非相溶のノルボルネン系ゴム質重合体が、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂との分散性が良く、好ましい。芳香族ビニル系モノマーと共役ジエン系モノマーの共重合体はブロック共重合体でもランダム共重合体でも良い。耐候性の点から芳香環以外の部分を水添しているものがより好ましい。具体的には、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・ブロック共重合体、スチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体、およびこれらの水素添加物、スチレン・ブタジエン・ランダム

ム共重合体などが挙げられる。

【0018】また、本発明の配合剤は、それを添加する熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の屈折率との差が好ましくは0.02以下、より好ましくは0.015以下、特に好ましくは0.01以下の屈折率を有するものである。屈折率の差が大きいのを混合すると、多量に添加した場合に不透明となりやすい。熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の種類が異なれば屈折率も異なるが、例えば、ゴム質重合体はモノマーの比率を変化させたり、主鎖の不飽和結合の数を水素添加などにより変化させることにより、連続的に屈折率を変えることが可能である。用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の屈折率に応じて、適当な屈折率を有するゴム質重合体を選択することが好ましい。

【0019】(添加)本発明においては配合剤は熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂に適量添加して、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂中でマイクロドメインを形成し、分散させる。添加量が多すぎれば、樹脂組成物のガラス転移温度が大きく低下し、マイクロドメインは形成されないか、凝集してしまうため分散しない。添加量が少なすぎれば、本願の効果が得られない。例えば、ゴム質重合体を配合剤とする場合には、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、ゴム質重合体である配合剤は0.001~0.8重量部、好ましくは0.003~0.6重量部、より好ましくは0.005~0.4重量部の割合で添加する。

【0020】添加する方法は配合剤が熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂中でマイクロドメインを形成して十分に分散する方法であれば、特に限定されない。例えば、ゴム質重合体を配合剤とする場合には、ミキサー、二軸混練機などで樹脂温を熔融状態で混練する方法、適当な溶剤に溶解して分散させて凝固法、キャスト法、または直接乾燥法により溶剤を除去する方法などがある。

【0021】混練する場合には、樹脂温度が $T_g + 50^\circ\text{C} \sim T_g + 150^\circ\text{C}$ の温度で、十分にシエアをかける。樹脂温度が低すぎると粘度が高くなり混練が困難であり、高すぎると樹脂やゴム質重合体が劣化し、粘度や融点の差により両者がうまく混練できない。

【0022】例えば、ラボプラストミル(東洋精機製)を用いる場合、二軸異方向ミキサーモードで回転数20~30rpmで、フィード・レート調節して滞留時間を1~10分程度にして混練すれば、通常、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂中にゴム質重合体を直径0.3μm以下のマイクロドメインを形成して分散させることができる。通常、二軸混練機においては、 $L/D$ を25以上、好ましくは30以上にし、滞留時間を1~10分程度にする。滞留時間が長いほど、マイクロドメインを形成しやすいが、樹脂やゴム質重合体が劣化しやすいので、用いる樹脂、ゴム質重合体、混練に用いる装置の組み合わせによって、予備的に混練して、その組み合わせにあった

回転数、滞留時間等を決めなければならない。

【0023】なお、マイクロドメインはゴム質重合体を配合剤とする場合には、ほぼ球形となり、粒子間での粒径のばらつきは小さい。通常、直径0.3μm以下、好ましくは0.2μm以下である。この粒径であれば、後述のようにゴム質重合体を添加による熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物の透明性の低下は小さく、問題とならない。他の配合剤の場合も、マイクロドメインはほぼ球形となることが好ましく、粒子間での粒径のばらつきがないことが好ましく、直径0.3μm以下、特に0.2μm以下となることが好ましい。なお、マイクロドメインが球形とならない場合でも、そのマイクロドメインを閉じ込めることのできる最小の球の直径が0.3μm以下、特に0.2μm以下となることが好ましい。

【0024】(添加剤)本発明で用いる熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂には、所望により、各種添加剤を添加してもよい。樹脂に用いられる添加剤は樹脂と相溶性のあるものであり、フェノール系やリン系などの老化防止剤、耐電防止剤、紫外線吸収剤などがある。溶液流延法でシートを成形する場合には、表面粗さを小さくするため、レベリング剤の添加も好ましい。レベリング剤は、例えば、フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性の良いものが好ましく、添加量は、通常は5~50,000ppm、好ましくは10~20,000ppmである。

【0025】(熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物)本発明の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物は、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のマトリックス中に配合剤が通常、直径0.3μm以下、好ましくは0.2μm以下のマイクロドメインを形成して分散している。情報ディスクや赤外線センサーなどの情報処理につかわれる単色光の波長は300nm~1000nm程度、人間に見える可視光は400nm~800nm程度である。これらの光の波長よりも配合剤の直径が小さく、0.3μm以下、特に0.2μm以下のマイクロドメインを形成していれば光が散乱しにくいため、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物は、透明性に優れる。

【0026】本発明の樹脂組成物の透明性は、ゴム質重合体の屈折率、添加量、マイクロドメインの直径、分散状態などによって異なるが、通常、厚さ3mmの板状成形品の400~700nmの光線透過率は50%以上であり、屈折率、添加量、分散状態を調整することにより、80%以上、さらには90%以上にすることも可能である。

【0027】また、本発明の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物の成形品は、耐熱性、耐薬品性、誘電特性、剛性はゴム質重合体の添加量が少ないため、添加しない熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーと実質的に同

じである。

【0028】樹脂組成物の成形方法は特に限定されない。目的に応じて、射出成形法、ブロー成形法、インジェクションブロー成形法、回転成形法、真空成形法、押出成形法、カレンダー成形法、溶液流延法などが可能である。

【0029】本発明の樹脂組成物の成形品は、ゴム質重合体を添加しない熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂と比較して、接着においては、フェノール系接着剤、ポリエステル系接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤等の熱硬化性接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、ポリビニルアルコール系接着剤、ポリ塩化ビニル系接着剤、ニトロセルロース系接着剤等の熱可塑性樹脂接着剤、ブタジエンアクリロニトリルゴム系接着剤やネオプレン系接着剤等の接着剤など；塗装においては、エナメル等の油性ペイント、速乾ニスやアルコール溶性フェノール樹脂ワニス等の酒精塗料、エチルセルロースラッカー等のセルロース塗料、ビニル樹脂ワニス等の合成樹脂塗料、合成ゴムラテックス塗料等の水性塗料、塩化ゴム塗料等のゴム系塗料等の塗料と；ハードコート層や保護コート層の形成においては、メラミン系、アルキッド系、ウレタン系、アクリル系等の熱硬化型有機系コート剤、多官能アクリル系紫外線硬化型有機系コート剤、シリコン系コート剤等のコート剤など；スタンパー等の微細構造を塗布した塗料に転写するいわゆる2P法においては、紫外線硬化型アクリル系塗料や反応硬化型エポキシ系塗料など；光学ディスク等に成形した場合においては、真空蒸着法やスパッタリング法などによって蒸着したニッケル、アルミニウム、金等の反射率の高い金属からなる金属反射膜やTb-F e-C o系合金等からなる光磁気記録膜など；などとの接着性に優れている。

【0030】また、本発明の樹脂組成物は、熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーに比べて高温下での耐湿性に優れている。熱可塑性飽和ノルボルネン系ポリマーは耐熱性、耐湿性に優れているが、その成形品は、例えば、オートクレーブによる121℃の加圧スチーム滅菌などの高温高湿処理においては、透明性が低下することがあった。それに対し、本発明の樹脂組成物の成形品は、透明性の低下は実質的に認められない。

【0031】本発明の樹脂組成物の用途としては、このような性質を活かせる、例えば、スチームアイロンの水タンク、電子レンジ用の部品や容器、プリント配線基板、高周波回路基板、導電性の透明性または非透明のシート、スピーカーの振動板、半導体製造用キャリア、照明器具のカバーや飾りつけ、電線の被覆材、絶縁フィルム、コンデンサーフィルム、電子素子の封止材などの電気分野；食品包装用フィルム、義歯床材料、各種薬品容器、食品容器、化粧品容器、活栓、血液などの機器検査用セル、医療用チューブ、血液や輸液のバッグ、耐薬品性のコーティング、ディスボザーブルのシリンジや容

器などの食品医療用途；カメラ部品、各種計器・機器類のハウジングや容器などの工業部品；各種シート、ヘルメット、プロテクター、眼鏡のノーズガードなどの日用雑貨；風防ガラスや窓ガラスの代替などの分野に広く応用できるほか、さらに特にその透明性を活かして、光磁気ディスク、色素系ディスク、音楽用コンパクトディスク、画像音楽同時録再型ディスクなどの情報ディスク基板；カメラ、VTR、複写機、OHP、プロジェクションTV、プリンターなどに使われる撮像系または投影系のレンズやミラーレンズ；情報ディスクやバーコードなどの情報をピックアップするためのレンズ；自動車ランプやメガネ・ゴーグルのレンズ；光ファイバーやそのコネクタなどの情報転送部品；光カードなどのディスク以外の形状の情報記録の基板、液晶基板、位相差フィルム、偏光フィルム、導光板、保護防湿フィルムなどの情報記録、情報表示分野のフィルムやシートなどの光学材料として好適である。

#### 【0032】

【実施例】以下に参考例、実施例、及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、基盤目剥離試験は次のようにして行った。

【0033】成形した板に形成されたアルミニウム膜や塗膜膜の上から、カッターにより1mm間隔でタテ、ヨコ各11本の切れ目を入れて1mm四方の基盤目を100個作り、セロハン粘着テープ（積水化学社製）を貼り、粘着テープを90°方向に剥す。試験結果は、剥離しなかった目の数を%で表して示す。

#### 【0034】実施例1

ZEONEX 280（日本ゼオン株式会社製熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂、ガラス転移温度140℃、30℃における屈折率1.5241）のペレット100重量部に対して0.2重量部のフェノール系老化防止剤ベンタエリスリチルテトラキス（3-（3,5-ジエターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）と0.2重量部のスチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体（旭化成工業株式会社製タフテックH1051、クラム状、30℃における屈折率1.5173）を混合し、二軸混練機（東洋精機製、ラボプラストミル、異方向、樹脂温度180℃、スクリュール回転数50rpm）で混練した。トルクは徐々に低下し、混練開始から4分ではば一定となり、さらに続けて10分間混練した。

【0035】組成物の塊を取り出し、熱プレス（樹脂温度200℃、300kgf/cm<sup>2</sup>、3分）で20mm×15mm、厚さ3.0mmの板を成形した。この板は透明で、400~700nmでの光線透過率は最小で90.1%であった。この板に真空蒸着法により厚さ100nmのアルミニウム膜を形成し、基盤目剥離試験にかけたところ、100%で良好な接着性を示した。

【0036】この板を約0.05μmの厚さにスライス

し、四酸化ルテニウムでポリスチレン部分を染色し、透過型電子顕微鏡により観察したところ、ゴム質重合体は樹脂のマトリックス中で直径約0.02 $\mu$ mのほぼ球状のマイクロドメイン構造をとっていた。このベレットのガラス転移温度は140℃であった。

【0037】同じ混練した樹脂の塊を樹脂温260℃でインジェクションブロー成形し、筒状部分の平均厚み3mm、内容積100mlの円筒状細口ビンを成形した。容器は透明で、一部を切り出して、ヘイズメータでヘイズを測定したところ0.5%であった。

【0038】この容器を100℃の沸騰水中で30分間加熱、121℃のスチーム下で30分加熱、85℃・90%RHで48時間放置したが、いずれの場合も目視および50倍の倍率の顕微鏡観察で、外観の変化は認められなかった。

#### 【0039】実施例2

ZEONEX 280のベレット100重量部に対して0.2重量部のフェノール系老化防止剤ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)と0.3重量部のスチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体(旭化成工業株式会社製タフテックH1051)を混合し、二軸混練機(東芝機械製、TEM-35B、同方向、スクリュウ径37mm $\phi$ 、L/D=31.1、樹脂温度235℃、スクリュウ回転数150rpm、滞留時間約2分、処理速度10kg/h)で混練しストランド状に押し出し、ストランドカッターで切ってベレットとした。

【0040】このベレットを約0.05 $\mu$ mの厚さにスライスし、四酸化ルテニウムでポリスチレン部分を染色し、透過型電子顕微鏡により観察したところ、ゴム質重合体は樹脂のマトリックス中で直径約0.01 $\mu$ mのほぼ球状のマイクロドメイン構造をとっていた。このベレットのガラス転移温度は139℃であった。

【0041】このベレットを用いて、樹脂温度270℃で射出成形し、50mm $\times$ 50mm、厚さ3.0mmの板を作成した。この板の400~700nmでの光線透過率は最小で90.5%であった。この板にアクリルラッカー系黒色遮光塗料(関西ペイント社製、アクリック#1000(A))をスプレー塗布し、50℃のエアオーブン中で30分乾燥し、厚さ約0.15mmに塗装した。塗装膜を基盤目剥離試験にかけたところ、100%の良好な接着性を示した。

#### 【0042】実施例3

0.3重量部のスチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体に代えて0.7重量部のスチレン・イソブレン・スチレン・ブロック共重合体(日本ゼオン株式会社製、Quintac3421、ベレット状、30℃における屈折率1.5276)を用いる以外は実施例2と同様にベレットとした。

【0043】実施例1と同様に染色し、観察したところ、直径約0.19 $\mu$ mのほぼ球状のマイクロドメイン構造をとっていることが分かった。このベレットのガラス転移温度は130℃であった。

【0044】実施例2と同様に厚さ3.0mmの板を作成したところ、400~700nmでの光線透過率は最小で90.2%であった。この板に真空蒸着法により厚さ100nmのアルミニウム膜を形成し、基盤目剥離試験にかけたところ、100%で良好な接着性を示した。

#### 10 【0045】比較例1

ゴム質重合体を混合しないこと以外は実施例1と同様のベレットを用い、射出成形して3.0mmの板を作成したところ、400~700nmでの光線透過率は最小で90.8%であった。実施例1と同様にアルミニウム膜を形成し、基盤目剥離試験にかけたところ、86%の接着性を示した。

#### 【0046】比較例2

ゴム質重合体を0.5重量部の代わりに8重量部を混合し、実施例3と同様に混練した。混練機のトルクは徐々に低下し、一定のトルクになった10分後に混練を終了した。

【0047】この組成物を実施例1と同様に染色し、観察したところ、部分的には、直径約0.25 $\mu$ mの球状のマイクロドメインと、それが凝集して2~5 $\mu$ m程度の球状の粒子となっているものが認められた。

【0048】この組成物を、実施例3と同じ条件で20mm $\times$ 15mm、厚さ3.0mmの板を成形した。実施例1と同様にアルミニウム膜を形成し、基盤目剥離試験にかけたところ、100%の良好な接着性を示した。しかし、この板は目視でも濁っており、400~700nmでの光線透過率は30~42%しかなかった。

#### 【0049】比較例3

ZEONEX 280のベレット100重量部に対して0.2重量部のフェノール系老化防止剤ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)を混合し、2軸混練機(東洋精機製、ラボプラストミル、異方向、樹脂温度180℃、スクリュウ回転数50rpm)で混練した。3分間混練したところで、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン・ブロック共重合体(旭化成工業株式会社製タフテックH1051、実施例2で使用したものと同一)3.0重量部を加え、さらに1分間混練した。

【0050】この混練物を実施例3と同様に板に成形し、染色し、観察したところ、ゴム質重合体は約1 $\mu$ mの厚さの層状になっており、均一に分散していなかった。

【0051】実施例1と同様に射出成形して3.0mmの板を作成したところ、400~700nmでの光線透過率は最小で72%であった。実施例1と同様にアルミ

ニウム膜を形成したところ、表面に斑状に模様ができた。碁盤目剥離試験にかけたところ、54%の接着性を示した。

【0052】

\*

\*【発明の効果】これらの結果から、本発明の樹脂組成物は、各種の塗料や膜との接着性、透明性に優れ、光学材料として用いることができることが判る。

---

フロントページの続き

(72)発明者 小原 禎二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 夏梅 伊男

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第3部門第3区分  
【発行日】平成11年(1999)11月26日

【公開番号】特開平5-247324  
【公開日】平成5年(1993)9月24日  
【年通号数】公開特許公報5-2474  
【出願番号】特願平4-80330  
【国際特許分類第6版】

C08L 65/00 LNY

【F I】

C08L 65/00 LNY

【手続補正書】

【提出日】平成11年3月2日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂及びそれと非相溶である配合剤からなり、配合剤がマイクロメインを形成して分散していることを特徴とする熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項2】 配合剤が有機高分子化合物である請求項1記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項3】 有機高分子化合物がゴム質重合体である請求項2記載の熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項4】 配合剤と熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の屈折率の差が0.02以下である請求項1、2、または3記載の熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3、または4記載の樹脂組成物からなる光学材料。

【請求項6】 請求項1、2、3、または4記載の樹脂組成物からなる容器。

【請求項7】 請求項1、2、3、または4記載の樹脂組成物からなるフィルム又はシート。